

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-298114

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.Cl.

H05K 3/00
B32B 15/08
// C09J179/08

(21)Application number : 10-102749

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 14.04.1998

(72)Inventor : KIMURA TAKAO
TAGAWA KIMITERU
OTSUBO EIJI
NAKAJIMA JUN
KOBAYASHI MASANAO

(54) MANUFACTURE OF POLYIMIDE-METAL LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a laminate without a warpage or a flaw, by forming thermoplastic polyimide layers on both sides of the obverse and reverse of a nonthermoplastic polyimide layer, thereby forming a three-layer structure of polyimide laminate, and fusing a metallic foil together to its one side at a specified temperature.

SOLUTION: Polyamic acid varnish is dropped to apply with a coater drier on both sides of nonthermoplastic polyimide film, and is dried for six minutes at 60-200° C. Next, it is cured for two minutes at 200-270° C to form a thermoplastic polyimide layer and a BP layer. A nonthermoplastic polyimide film is stacked, as a film for protection, on the surface of the thermoplastic polyimide layer on one side of the BP layer, and a copper foil is stacked through a thermoplastic polyimide layer on the other side of the BP layer. Then, they are fused together by heat at a temperature of 100-300° C, especially, at 240° C, using a pair of heating rolls, thus a polyimide-metal laminate without a warpage consisting of the four layers of a metallic foil, a thermoplastic polyimide layer, a nonthermoplastic polyimide layer, and a thermoplastic polyimide layer can be made.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-298114

(43) 公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	R
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R
			J
// C 0 9 J 179/08		C 0 9 J 179/08	Z
			A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-102749	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年(1998)4月14日	(72) 発明者	木村 貴雄 愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	田川 公照 愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	大坪 英二 愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 最上 正太郎
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリイミド-金属積層体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 片面に接着層を有し、他の片面に金属層を有する積層体であって、反りがなく、且つ、金属層にキズ、すじ等の欠陥のない4層構造の積層体の製造方法を提供する。

【解決手段】 第1工程で熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層及び熱可塑性ポリイミド層からなる積層体を形成し、第2工程で該積層体の熱可塑性ポリイミド層と金属箔とを100～300℃において熱融着する4層からなるポリイミド-金属積層体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非熱可塑性ポリイミドフィルムの表裏両面に熱可塑性ポリイミド溶液またはその前駆体溶液を塗布、乾燥して熱可塑性ポリイミド層を形成し、次いで、加熱処理して熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、及び熱可塑性ポリイミド層からなるポリイミド積層体を形成する第 1 工程、及び、前記積層体の片面に金属箔を熱融着する第 2 工程を含むポリイミドー金属積層体の製造方法であって、第 2 工程における熱融着を 100～300℃において実施することを特徴とするポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 2】 第 2 工程において、金属箔の片面に熱可塑性ポリイミド溶液またはその前駆体溶液を塗布、乾燥して熱可塑性ポリイミド層を形成したものを使用することを特徴とする請求項 1 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 3】 第 2 工程において、ポリイミド積層体の他の面に保護フィルムを同時に熱融着することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 4】 第 1 工程における乾燥を 60～200℃において 15 秒～3 時間実施し、加熱処理を 200～500℃において 15 秒～3 時間実施することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 5】 金属箔が、銅、銅合金、ステンレススチール、ステンレススチール系合金、ニッケル、ニッケル合金、アルミニウム及びアルミニウム合金から選ばれた少なくとも一種の金属箔である請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 6】 熱可塑性ポリイミド溶液またはその前駆体溶液が、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル及び 3, 3'-ジアミノベンゾフェノンから選ばれた少なくとも一種のジアミン、並びに、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物及び 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物から合成された重縮合物を含む溶液である請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 7】 非熱可塑性ポリイミドの前駆体溶液が、フェニレンジアミン及びジアミノフェニルエーテルから選ばれた少なくとも一種のジアミン、並びに、ピロメリット酸二無水物及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物から合成された重縮合物を含む溶液である請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【請求項 8】 熱可塑性ポリイミド層及び非熱可塑性ポリイミド層の厚みが 0.1～200 μm、金属箔の厚みが 9～150 μm、積層体の総厚みが 10～500 μm である請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドー金属積層体の製造方法に関する。詳しくは、片面が熱可塑性ポリイミド層からなる接着層、他の片面が金属層である積層体であって、ポリイミド層が、2 層の熱可塑性ポリイミド層の層間に非熱可塑性ポリイミド層が形成された 4 層からなるポリイミドー金属積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミドー金属積層体は、回路形成資材として電気、電子工業分野におけるフレキシブル金属箔積層板として広く普及している。具体的には、接着層を有するポリイミド金属積層物として、熱可塑性ポリイミド層と金属層の 2 層構造の積層体、特開昭 61-19352 号公報に記載されている、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層及び金属層が順次積層された 3 層構成の積層体、特公平 2-168694 号公報に記載されている、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、熱可塑性ポリイミド層及び金属層が順次積層された 4 層構成の積層体が知られている。

【0003】しかしながら、上記記載の 2 層乃至 4 層からなる積層体は、いずれも積層体を形成後、接着層側に反りが発生し、被着体に接合する場合に均一に接合することが困難であった。

【0004】また、ポリイミドー金属積層体の反りの矯正方法として、特開平 4-229260 号公報に記載されているように、金属層を鋭利なブレードを使用し鋭角に折り曲げ圧縮荷重を加えることにより、金属層の短縮を行う方法が知られている。しかしながら、この方法ではブレードに接触するために金属層にキズ、すじ等の欠陥が残る為、金属層を加工し微細な配線に利用することが困難であった。

【0005】

【発明が解決使用とする課題】本発明の目的は、上記問題に鑑み、片面に接着層を有し、他の片面に金属層を有する積層体であって、反りがなく、且つ、金属層にキズ、すじ等の欠陥のない 4 層構造の積層体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、片面に接着層を有し、他の片面に金属層を有する 4 層構造のポリイミドー金属積層体を製造するに際し、非熱可塑性ポリイミド層の表裏両面に熱可塑性ポリイミド層を形成して 3 層構造のポリイミド積層体を形成

3

し、該ポリイミド積層体の片面に金属箔を熱融着することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を提供するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、非熱可塑性ポリイミドフィルムを表裏両面に熱可塑性ポリイミド溶液またはその前駆体溶液を塗布、乾燥して熱可塑性ポリイミド層を形成し、次いで、加熱処理して熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、及び熱可塑性ポリイミド層からなる積層体を形成する第1工程、及び、前記積層体の片面に金属箔を熱融着する第2工程を含むポリイミド-金属積層体の製造方法であって、第2工程における熱融着を100～300℃において実施することを特徴とするポリイミド-金属積層体の製造方法である。

【0008】本発明の特徴は、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層及び熱可塑性ポリイミド層の3層構造のポリイミド層と金属層とを特定の条件下で熱融着することにある。

【0009】本発明の方法により得られるポリイミド-金属積層体は、反りが発生せず、平板性の良好な積層体である。そのため、金属層を鋭利なブレードを使用して鋭角に折り曲げ、圧縮荷重を加える等、金属層の短縮（所謂、カール修正）を行う必要がなく、金属層にキズ、すじ等の欠陥を生じさせることがない。さらに、ポリイミド層の耐熱性に優れることから、電気、電子工業分野における集積回路形成資材として有用である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の概要は、先ず、非熱可塑性ポリイミド層の表裏両面に熱可塑性ポリイミド層を形成して3層構造のポリイミド積層体を形成し、次いで、特定の条件下で、該ポリイミド積層体の片面に金属箔を熱融着する方法である。

【0011】本発明に用いる金属箔の組成としては制限はないが、有効的に利用できる金属として、銅及び銅合金、ステンレススチール及びその合金、ニッケル及びニッケル合金（42合金も含む）、アルミニウム及びその合金が挙げられる。これらの金属箔の表面に、防錆層や耐熱層（例えば、CrやZnなどのメッキ処理）などを形成したものが利用できる。また、ポリイミド樹脂との接着力を改善するために、粗化处理を行ったものも有効に利用できる。金属箔の厚みとしては、テープ状にして利用できる厚みであれば制限はないが、9～150μmのものが好ましく利用できる。

【0012】熱可塑性ポリイミド層を形成する熱可塑性ポリイミドとしては、特定のジアミンと特定のテトラカルボン酸二無水物により合成されるポリイミドが利用できる。特定のジアミンとして、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、APBと略す）、4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル（以下、m-BPと略す）、及び3, 3'-ジアミノベンゾ

4

フェノン（以下、DABPと略す）から選ばれる少なくとも一種のジアミンが好ましい。

【0013】特定のテトラカルボン酸二無水物として、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（以下、ODPAと略す）、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAと略す）、ピロメリット酸二無水物（以下、PMDAと略す）および、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAと略す）から選ばれる少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0014】言い換えれば、本発明に用いる熱可塑性ポリイミドは、APB、m-BP、及びDABPからなるジアミン群から選ばれる少なくとも一種のジアミン成分と、ODPA、BTDA、PMDA、及びBPDAからなるテトラカルボン酸二無水物群から選ばれる少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物成分から得られる重縮合ポリマーである。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の反応モル比は、通常、ジアミン成分1モルに対し、テトラカルボン酸二無水物成分0.75～1.25モルの範囲である。好ましくは0.8～1.2モルの範囲である。

【0015】上記したジアミンの一部を他のジアミンで代替えることができる。代替できるアミン化合物として、例えば、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス（3-アミノフェニル）スルフィド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（3-アミノフェニル）スルホキシド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホキシド、ビス（3-アミノフェニル）スルホン、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホン、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕メタン、1, 1-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1, 1-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1, 2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、1, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エタン、2, 2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）

5

フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4, 4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-{4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル]スルホン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン等が挙げられる。

【0016】これらは単独で、または2種以上を組み合わせ使用しても良い。他のアミン化合物による代替量は、通常、前記した特定のジアミンの0~50モル%の範囲である。

【0017】上記した特定のテトラカルボン酸二無水物と他のテトラカルボン酸二無水物を併用してもよい。併用してもよいものとして、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルスルホン)二無水物、

6

ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0018】これらは、単独または2種以上を組み合わせ使用できる。併用するテトラカルボン酸の代替量は、通常、前記した特定のテトラカルボン酸二無水物の0~50モル%の範囲である。

【0019】本発明では、熱可塑性ポリイミド層に係わる熱可塑性ポリイミドのポリマー末端を封止する目的として、ジカルボン酸無水物を添加しても良い。使用されるジカルボン酸無水物としては、無水フタル酸、2, 3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3, 4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2, 3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3, 4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2, 3-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、3, 4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 2-アントラセンジカルボン酸無水物、2, 3-アントラセンジカルボン酸無水物、1, 9-アントラセンジカルボン酸無水物が挙げられる。

【0020】これらのジカルボン酸無水物はアミンまたはジカルボン酸無水物と反応性を有しない基で置換されてもよい。ジカルボン酸無水物の添加量は、通常、主原料である前記特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物の合計量100モルに対して、0.001~0.5モルの範囲である。好ましくは、0.005~0.25モルの範囲である。

【0021】同様に、熱可塑性ポリイミドのポリマー末端を封止する目的でモノアミンを添加してもよい。使用されるモノアミンとしては、例えば、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2, 3-キシリジン、2, 4-キシリジン、2, 5-キシリジン、2, 6-キシリジン、3, 4-キシリジン、3, 5-キシリジン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ニトロアニリン、o-プロモ

アニリン、*m*-ブロモアニリン、*o*-ニトロアニリン、*m*-ニトロアニリン、*p*-ニトロアニリン、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、*o*-アニリジン、*m*-アニリジン、*p*-アニリジン、*o*-フェネチジン、*m*-フェネチジン、*p*-フェネチジン、*o*-アミノベンツアルデヒド、*m*-アミノベンツアルデヒド、*p*-アミノベンツアルデヒド、*o*-アミノベンゾニトリル、*m*-アミノベンゾニトリル、*p*-アミノベンゾニトリル、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、2-アミノフェノールフェニルエーテル、3-アミノフェノールフェニルエーテル、4-アミノフェノールフェニルエーテル、2-アミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、2-アミノフェノールフェニルスルフィド、3-アミノフェノールフェニルスルフィド、4-アミノフェノールフェニルスルフィド、2-アミノフェノールフェニルスルホン、3-アミノフェノールフェニルスルホン、4-アミノフェノールフェニルスルホン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン、1-アミノ-2-ナフトール、2-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-2-ナフトール、7-アミノ-2-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン等が挙げられる。

【0022】これらモノアミンは単独でまたは2種以上組み合わせて使用しても良い。モノアミンの添加量は、通常、主原料である前記特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物の合計100モルに対して、0.001~0.5モルの範囲である。好ましくは0.005~0.25モルの範囲である。

【0023】非熱可塑性ポリイミド層を形成する非熱可塑性ポリイミドは、特定のジアミンと特定のテトラカルボン酸二無水物から合成されるポリイミドが利用できる。特定のジアミンとして、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル等のジアミノジフェニルエーテルが挙げられる。これらは、単独または2種類以上使用しても良い。

【0024】これらの特定のジアミン成分と、熱可塑性ポリイミドを合成する際に用いる前記ジアミン成分を併用することもできる。これらのジアミン成分の内、特定のジアミン成分の使用量は、少なくとも70モル%以上、好ましくは80モル%以上である。

【0025】特定のテトラカルボン酸二無水物として、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェ

ニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。これらは、単独または2種類以上使用しても良い。これらの特定のテトラカルボン酸二無水物成分と、熱可塑性ポリイミドを合成する際に用いる前記テトラカルボン酸二無水物を併用することもできる。これらのテトラカルボン酸二無水物の内、特定のテトラカルボン酸の使用量は、少なくとも70モル%以上、好ましくは80モル%以上である。

10 【0026】言い換えると、本発明に使用できる非熱可塑性ポリイミドは、前記の特定のジアミン成分の少なくとも一種以上を少なくとも70モル%以上を含むジアミン成分と特定のテトラカルボン酸二無水物の少なくとも一種以上を少なくとも70モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物を用いて得られる重縮合ポリマーである。ジアミン成分とテトラカルボン酸の反応モル比は、通常、ジアミン成分1モルに対し、テトラカルボン酸成分0.75~1.25モルの範囲である。好ましくは0.8~1.2モルの範囲内である。

20 【0027】また、非熱可塑性ポリイミドとして市販のポリイミドフィルムを使用してもよい。例えば、宇部興産株式会社製、商品名：ユーピレックスS、ユーピレックスSGA、東レデュポン株式会社製、商品名：カプトンH、カプトンV、カプトンE、カプトンEN、カプトンENZT、鐘淵化学工業株式会社製、商品名：アピカルAH、アピカルNPI等が好ましく例示できる。これらの市販フィルムの表面をプラズマ処理、コロナ放電処理等を施したのもも好ましい。

30 【0028】熱可塑性ポリイミド層の厚みは、目的により選択され特に制限はないが、特に、0.1~200 μ mの範囲が好適に利用できる。非熱可塑性ポリイミド層の厚みについても、目的により選択され特に制限はないが、特に、0.1~200 μ mの範囲が好適に利用できる。

【0029】次いで、本発明のポリイミド-金属積層体の形成方法について説明する。本発明においては、先ず、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、及び熱可塑性ポリイミド層の3層構造体（以下、BP層と略す）の積層体を形成し、次いで、BP層の片面を形成する熱可塑性ポリイミド層に金属箔を熱融着して4層構造の金属積層体を形成する。

【0030】基本構成であるBP層の製造方法について詳細に説明する。BP層の中間層を形成する非熱可塑性ポリイミド層として、好ましくは、市販の前記非熱可塑性ポリイミドフィルムが用いられる。BP層は、非熱可塑性ポリイミド層の表裏両面に、熱可塑性ポリイミドのワニス塗布、乾燥して熱可塑性ポリイミド層を形成することにより製造される。以下、BP層を形成する工程を第1工程という。

50 【0031】第1工程で形成されたBP層の一方の片面

の熱可塑性ポリイミド層の表面に金属箔を熱融着して4層からなるポリイミド-金属積層体を形成する。以下、この熱融着工程を第2工程という。

【0032】第1工程におけるBP層の製造に用いる熱可塑性ポリイミドまたはその前駆体を含むワニス、前記の特定のジアミンとテトラカルボン酸二無水物を溶媒中で重合して得られた溶液である。流涕塗布の作業性を考慮すると、ワニス中のポリイミド、またはその前駆体であるポリアミック酸の含有量は、5〜70重量%であることが好ましい。また、室温における粘度は、1〜100,000cpsが好ましい。ワニスの溶媒としては、ポリアミック酸またはポリイミドが安定して存在し得る溶媒であればどの溶媒も利用できるが、例えば、N,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスフォルアミド等が挙げられる。これらは単独でも混合してでも利用できる。

【0033】上記ワニスを流涕塗布する方法としては、特に制限はないが、ダイコーター、コンマコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビヤコーター、同時ダイコーター、カーテンコーター、ドクターブレードコーター、スプレーコーター等を用いる公知の塗布方法が採用できる。塗布する厚みは、ワニスの粘度等に応じて適宜選択できるが、乾燥した後、加熱処理して熱可塑性ポリイミド層を形成したときの厚みが、0.1〜200μmとなる量を塗布することが好ましい。これら各層と金属箔層からなる積層体の総厚みは10〜500μmの範囲である。

【0034】第1工程において、塗布したワニスを乾燥・キュア（加熱処理）する方法は、通常の加熱乾燥炉が利用できる。乾燥炉の雰囲気としては、空気、イナートガス（窒素、アルゴン）等が利用できる。乾燥温度としては、溶媒の沸点により適宜選択するが、通常、60〜200℃の温度範囲が好適である。乾燥時間は、厚み、濃度、溶媒の種類により適宜選択するが、15秒〜3時間程度で行うことが好ましい。キュア（加熱処理）は、通常、200〜500℃の温度範囲で、15秒〜3時間程度行うことが好ましい。

【0035】次いで、第2工程における、BP層と金属箔との熱融着について説明する。熱融着方法としては、特に制限はないが、ロールとロール間に挟み込み貼り合わせを行う方法が好ましい。ロールは、金属ロール、ゴムロール等が利用できる。材質に制限はないが、金属ロールとしては、鋼材やステンレス材料が使用される。表面にクロムメッキ等で処理されたロールを使用することが好ましい。ゴムロールとしては、金属ロールの表面に耐熱性のあるシリコンゴム、フッ素系ゴム等が配設されたものを使用することが好ましい。通常、押圧としては、0.1〜100kg/cm²程度が好ましい。

【0036】熱融着温度としては、100〜300℃の温度範囲が好ましい。加熱方式は、ロールの外側を加熱炉とし外部から加熱する方式、または、ロール内部に熱媒体を通し、ロール内部から加熱する方式のどちらでもよい。両者を併用してもよい。加熱方式は、前記の伝導加熱方式の他、遠赤外線等の輻射加熱方式、誘導加熱方式等も利用できる。

【0037】熱融着する際に、最終的に接着層となる、BP層の金属箔を融着しない側の表面の熱可塑性ポリイミド層がロールに接着することを防止する為に、該熱可塑性ポリイミド層の表面に保護フィルムを熱ラミネートすることが好ましい。保護フィルムとしては、耐熱性があり剥離性に優れていればどのようなフィルムでも利用できる。ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム等が好ましい。

【0038】熱融着した後、加熱アニールすることが好ましい。加熱装置として、通常の加熱炉、オートクレーブ等が利用できる。加熱雰囲気として、空気及びイナートガス（窒素、アルゴン等）が利用できる。加熱方法としては、積層体を連続的に加熱する方法、または積層体をコアに巻いた状態で加熱炉に放置する方法のいずれの方法でもよい。加熱方式としては、伝導加熱方式、輻射加熱方式、及び併用方式等が好ましい。加熱温度としては、200〜500℃の温度範囲が好ましい。加熱時間としては、15秒〜3時間程度が好ましい。

【0039】尚、上記熱融着方法の他の方法として、第2工程において、予め、金属箔の片面に熱可塑性ポリイミド層を形成し、その熱可塑性ポリイミド層と、BP層の表面を形成している熱可塑性ポリイミド層とを熱融着する方法が挙げられる。金属箔の片面に熱可塑性ポリイミド層を形成する方法は、前記した非熱可塑性ポリイミド層の表面に熱可塑性ポリイミド層を形成する方法と同様にして、ワニスを塗布、乾燥、加熱処理すればよい。塗布、乾燥、及び加熱処理条件は、第1工程と同様でよい。金属箔の片面に形成される熱可塑性ポリイミド層、及びBP層側の熱可塑性ポリイミド層のそれぞれの厚みは、熱融着した後の熱可塑性ポリイミド層の厚みが、0.1〜200μmとなるようにする。

【0040】本発明により製造される、接着層を有するポリイミド-金属積層体は、平板性に優れ、また耐熱性、他材料との接着性に優れる。そのため、例えば、本発明のポリイミド-金属積層体の金属箔層をエッチングして回路を形成し、該回路をニッケル/鉄合金、銅または銅合金の金属製リードフレーム（アウターリード）と集積回路との間の橋渡し用配線（インナーリード）として利用することができる。さらに、本発明により製造されるポリイミド-金属積層体の接着層側に金属製放熱板を熱接合し、集積回路の放熱用として利用することができる。リードフレームと該金属層との接合は、金属層の

11

表面に金、銀、ニッケル等のメッキ処理等を行い、リードフレームにも金、銀、ニッケル等のメッキ処理等をして溶着接合することもできる。集積回路と該金属層との接合には、金線等を用いてワイヤーボンディングで接合することができる。本発明により提供されるポリイミド金属積層テープは、平板性に優れていることから、集積回路とリードフレームとの橋渡し配線として、微細な高密度回路の形成が可能となった。

【0041】

【実施例】以下、実施例を示して本発明についてさらに詳細に説明する。尚、実施例に示した平板性（反り）は下記方法により測定した。

(1) 平板性 (mm)

500mm×35mmの長方形試料をランダムに10枚採取する。熱可塑性ポリイミド層側を下にして、試料を平板の上に静置する。試料は、熱可塑性ポリイミド層側を凹部として僅かに反る。平板と熱可塑性ポリイミド層との最大距離を測定し、試料10枚の平均値を求め、平板性 (mm) とする。

【0042】合成例1

＜熱可塑性ポリイミド前駆体の合成＞ジアミン成分としてAPB10モル、テトラカルボン酸二無水物成分としてBTDA9.7モルをそれぞれ秤量し、それらをN,N-ジメチルアセトアミド溶媒中で混合し、23℃において4時間反応した。また、反応後の固形分濃度は15重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は300cpsであり、塗工に適したものであった。

【0043】合成例2

＜熱可塑性ポリイミド前駆体の合成＞ジアミン成分としてDABP10モル、テトラカルボン酸二無水物成分としてBTDA9.8モルをそれぞれ秤量し、N,N-ジメチルアセトアミド溶媒中で混合し、23℃において4時間反応した。反応後の固形分濃度は15重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は350cpsであり、塗工に適したものであった。

【0044】合成例3

＜熱可塑性ポリイミド前駆体の合成＞ジアミン成分としてm-BP10モル、テトラカルボン酸二無水物成分としてBPDA4.9モル及びPMDA4.9モルをそれぞれ秤量し、N-メチルピロリドン溶媒中で混合し、23℃において4時間反応した。反応後の固形分濃度は23重量%であった。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は20000cpsであり、塗工に適したものであった。

【0045】合成例4

＜非熱可塑性ポリイミド前駆体の合成＞ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン7.7モル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル1.15モル及びm-BP1.15モルをそれぞれ秤量した。テトラカルボン酸二無水物成分として、BPDA5.4モル及びPMDA

12

4.45モルをそれぞれ秤量した。N,N-ジメチルアセトアミドとN-メチル-2-ピロリドン混合溶媒に溶解し混合した。溶媒の比率は、前者23重量%、後者77重量%であった。反応温度と反応時間は、23℃、6時間であった。また、反応後の固形分濃度は20重量%である。得られたポリアミック酸ワニスの粘度は2000cpsであり、塗工に適したものであった。

【0046】実施例1

＜BP層の製造＞市販の非熱可塑性ポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：ユービレックスSGA、厚み：50μm）の表裏両面に、コータードライヤー装置を用いて、合成例1のポリアミック酸ワニスを流涕塗布し、60℃から200℃で6分間乾燥し、次いで、200～270℃で2分間キュアを行い、熱可塑性ポリイミド層を形成し、BP層を製造した。塗布厚みは、乾燥・キュア後の厚みが5μmとなる厚みとした。

【0047】＜BP層と金属箔の熱融着＞シリコンゴム

ラミネートロールを使用し、ロール内部加熱及び外部加熱併用方式のラミネート機を使用した。加熱により、ロール表面温度を240℃に加熱した。BP層の片面の熱可塑性ポリイミド層の表面に保護用フィルムとして、非熱可塑性ポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：ユービレックスS、厚み：25μm）を重ね合わせ、また、BP層の他の片面の熱可塑性ポリイミド層を介して、市販の銅箔（日本電解製、商品名：SLP-18、厚み：18μm）を重ね合わせ、上記一対の加熱ロールを用いて、温度240℃で熱融着し、金属箔、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、熱可塑性ポリイミド層の4層からなるポリイミド-金属積層体を製造した。剥離フィルムを除去した後、上記方法により平板性を実測した結果、熱可塑性ポリイミド樹脂方向の反りが0.3mmであった。

【0048】＜アニールの実施＞ラミネート後、ラミネートした製品をバッチ式オートクレーブ中で、アニールを実施した。条件は、温度280℃、4時間、雰囲気ガスとして窒素ガス（14kg/cm²）を使用した。アニール後、保護フィルムを除去した。上記方法により平板性を測定した結果、幅反りが0.3mmであった。平板性に優れることから、配線材料として有効に利用できる積層体であった。

【0049】実施例2

＜BP層の製造＞市販の非熱可塑性ポリイミドフィルム（宇部興産（株）製、商品名：ユービレックスSGA、厚み：50μm）を用い、その片面に合成例1のポリアミック酸ワニスを塗布し、反対面に合成例2のポリアミック酸ワニスを塗布した以外は、実施例1と同様の方法でBP層を製造した。得られたBP層に対し、実施例1と同様の方法で金属箔を熱融着して、4層からなるポリイミド-金属積層体を製造した。平板性を実施例1と同様にして測定した結果、幅反りが0.3mmであった。

【0050】実施例3

市販の銅箔（日本電解製、商品名：SLP-18、厚み：18 μ m）の片面に合成例1のポリアミック酸ワニスを塗布し、60～200℃で3分間乾燥し、200～270℃で2分間キュアを行い、熱可塑性ポリイミド層を形成した。塗布厚みは、乾燥・キュア後の厚みが3 μ mとなる厚みとした。該熱可塑性ポリイミド層と、実施例2のBP層の合成例1のポリアミック酸ワニスから形成した熱可塑性ポリイミド層とを重ね合わせ、実施例1と同様の方法で熱融着し、4層からなるポリイミド-金属積層体を製造した。平板性を実施例1と同様にして測定した結果、幅反りが0.5mmであった。

【0051】比較例1

市販の銅箔（日本電解（株）製、商品名：SLP-18、18 μ m）の片面に、合成例2の熱可塑性ポリアミック酸を塗布して80℃で0.5分間乾燥し、その表面に合成例4の非熱可塑性ポリアミック酸を塗布して115℃で1.5分間乾燥し、さらにその面に合成例3の熱可塑性ポリアミック酸を塗布して80から190℃で4.5分間乾燥した後、300～400℃で1.5分間熱処理して4層構造の金属-ポリイミド積層体を製造した。各層の厚みが、1 μ m、40 μ m及び10 μ mとした。平板性を実施例1と同様にして測定しようとしたが、ポリイミド樹脂方向に大きく反りが発生し円筒状になったため、測定が出来なかった。

【0052】比較例2

比較例1の製品を使用し、特開平4-229260号公報に記載されている方法で、金属層を鋭利なブレードを使用し鋭角に折り曲げ圧縮加重を加えて、金属層の寸法を短縮した。出来た製品の平板性の評価を実施した結果、幅反りは2.0mmであった。反りの程度としては、該製品の用途には使える値であったが、銅層の表面を観察した結果、ブレードにより多量のスジ、キズが発生していた。該製品の用途である電子回路の配線材料としては不適な状態であった。

【0053】

【発明の効果】本発明により、熱可塑性ポリイミド層、非熱可塑性ポリイミド層、熱可塑性ポリイミド層、及び金属層の4層構造からなるポリイミド-金属積層体の製造方法が提供される。製造方法の特徴は、金属層、非熱可塑性ポリイミド層及び熱可塑性ポリイミド層の3層構造の積層体と金属箔とを熱融着することにある。ポリイミド層の層構成が、2層の熱可塑性ポリイミド層の層間に非熱可塑性ポリイミド層が存在する構造であるため、反りが発生することがないことから、所謂、カール修正を実施する必要がない。そのため、製造するに際し、金属層にキズ等が付くことがなく、平坦性に優れる。従って、集積回路及びその他電子回路の配線材料として有効に利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 中島 純

愛知県名古屋市長区丹後通2丁目1番地
三井化学株式会社内

(72)発明者 小林 正尚

愛知県名古屋市長区丹後通2丁目1番地
三井化学株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第2区分
 【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開平11-298114
 【公開日】平成11年10月29日(1999.10.29)
 【出願番号】特願平10-102749
 【国際特許分類第7版】

H 0 5 K 3/00
 B 3 2 B 15/08
 // C 0 9 J 179/08

【F I】

H 0 5 K	3/00	R
B 3 2 B	15/08	R
B 3 2 B	15/08	J
C 0 9 J	179/08	Z
C 0 9 J	179/08	A

【手続補正書】

【提出日】平成16年5月14日(2004.5.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項5】

金属箔が、銅、銅合金、ステンレススチール、ステンレススチール系合金、ニッケル、ニッケル合金、アルミニウム及びアルミニウム合金から選ばれた少なくとも一種の金属箔である請求項1または2記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項6】

熱可塑性ポリイミド溶液またはその前駆体溶液が、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル及び3, 3'-ジアミノベンゾフェノンから選ばれた少なくとも一種のジアミン、並びに、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物から合成された重縮合物を含む溶液である請求項1または2記載のポリイミド-金属積層体の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項7】

非熱可塑性ポリイミドの前駆体溶液が、フェニレンジアミン及びジアミノフェニルエーテ

ルから選ばれたれ少なくとも一種のジアミン、並びに、ピロメリット酸二無水物及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた少なくとも一種のテトラカルボン酸二無水物から合成された重縮合物を含む溶液である請求項 1 または 2 記載のポリイミドー金属積層体の製造方法。